#### WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Bûro

## INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 65/32, 65/48, 61/04, 71/04, 69/48, 59/14, 18/83, 67/02, 63/676, 18/83

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/25365

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

17. Juli 1997 (17.07.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/05863

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. December 1996

(30.12.96)

A2

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 00 155.2

4. Januar 1996 (04.01.96)

DE

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). HÄUSSLING, Lukas [DE/DE]; Wellsring 32, D-67098 Bad Dürkheim (DE). REICH, Wolfgang [DE/DE]; Wormser Strasse 14, D-67133 Maxdorf (DE).

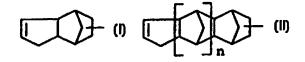
(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler & Partner, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(54) Title: POLYFUNCTIONALLY REACTIVE POLYMER SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: POLYFUNKTIONELL REAKTIVE POLYMERE STOFFE

(57) Abstract

The invention relates to polyfunctionally reactive polymer substances containing in each molecule at least two structural units of general formulae (I) and/or (II), in which n = 1-10, the principal polymer chain links in the claimed substances being C-C bonds, ether bonds, urethane



bonds, amide bonds, ketone bonds or combinations of these bonds. The claimed substances are suitable for use as binders for various applications.

(57) Zusammenfassung

Die Anmeldung betrifft polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die mindestens zweimal im Molektil Strukturenheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II), wobei n = 1 bis 10, aufweisen und deren Polymerhauptkettenverknüpfungen C-C-Bindungem, Etherbindungen, Urethanbindungen, Amidbindungen, Ketonbindungen oder Kombinationen dieser Bindungen sind. Diese Stoffe eignen sich als Bindemittel für unterschiedliche Anwendungen.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich GE Georgien NE Niger AU Australien GN Guinea NL Niederlande BB Barbados GR Griechenland NO Norwegen BB Barbados IE Ungarn NZ Neusceland BF Burkina Faso IE Irland PL Polen BG Bulgarien IT Italien PT Portugal BJ Benin JP Japan RO Rumfinien BR Brasilien KE Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgisistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CT Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tschad CS Tschechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Danemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Monaco TT Trinidad und Tobago DK Danemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall IUS Vereinigte Staaten von At FI Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan FI Frankreich MR Muuretanien VN Vietnam	AM	Annenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
BB Barbados GR Griechenland NO Norwegen BB Betgien HU Ungarn NZ Neuseeland BF Burkina Faso IE Irland PL Polen BG Bulgarien IT Italien PT Portugal BJ Benin JP Japan RO Rumalnien BR Brasilien KK Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgiaistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tschad CS Tschechoslowakei LU Luxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dhnemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda PI Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	AT	Onerreich	GE	Georgien	NE	Niger
BR Belgien HU Ungarn NZ Neusceland BF Burkina Paso IE Irland PL Polen BG Bulgarien IT Italien PT Portugal BJ Benin JP Japan RO Rumänien BR Brasilien KE Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgiaistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamenun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tachad CS Tachechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tachechische Republik LV Letand TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monsoo TT Trinidad und Tobago DK Dänemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Au	AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF Burkins Faso IE Irland PL Polen BG Bulgarien IT Italien PT Portugal BJ Benin JP Japan RO Rumainien BR Brasilien KE Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgiaistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tachad CS Tschechoslowakei LU Luxemburg TG Togo CZ Techechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Au FI Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG Bulgarien IT Italien PT Portugal BJ Benin JP Japan RO Rumlinien BR Brasilien KE Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgiaistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tachad CS Tachechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tachechische Republik LV Lettland TJ Tadachikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Au	BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ Benin JP Japan RO Rumhnen BR Brasilien KE Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgisistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Che d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tschad CS Tachechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadachikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Au FI Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	BF	Burkina Paso	IE	Irland	PL.	Polen
BR Brasilien KE Kenya RU Russische Föderation BY Belarus KG Kirgiaistan SD Sudan CA Kanada KP Demokratische Volkarepublik Korea SE Schweden CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tschad CS Tachechoslowakei LU Luxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânernark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Au	BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BY Belarus KG Kirgiaistan SD Sudan  CA Kanada KP Demokratiache Volksrepublik Korea SE Schweden  CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur  CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien  CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei  Cl Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal  CM Kamenun LR Liberia SZ Swasiland  CN China LK Litauen TD Tschad  CS Tachechoslowakei LU Luxemburg TG Togo  CZ Tachechische Republik LV Letaland TJ Tadschikistan  DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago  DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine  EE Estland MG Madagaskar UG Uganda  ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Au  FI Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
CA Kanada KP Demokratische Volksrepublik Korea SE Schweden CP Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Techad CS Tachechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Techechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At	BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SG Singapur CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei Cl Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tachad CS Tschechoslowakei LU Luxemburg TG Togo CZ Techechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dänemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At	BY	Belarus	KG	Kirginistan	SD	Sudan
CG Kongo KZ Kasachstan SI Slowenien CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tschad CS Tschechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At	CA	Kenada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH Schweiz LI Liechtenstein SK Slowakei Cl Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tschad CS Tachechoslowakei LU Luxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânernark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At	CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CI Côte d'Ivoire LK Sri Lanka SN Senegal CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tachad CS Tachechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tachechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistam DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mali US Vereinigte Staaten von Au F1 Finnland MN Mongolei UZ Uabekistan	CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CM Kamerun LR Liberia SZ Swasiland CN China LK Litauen TD Tachad CS Tachechoslowakei LU Luxemburg TG Togo CZ Tachechische Republik LV Leuland TJ Tadachikistan DB Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dânemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At	CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakci
CN China LK Litauen TD Tschad  CS Tschechoslowakei LU Luxemburg TG Togo  CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistam  DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago  DK Dänemark MD Republik Moldau UA Ukraine  EE Estland MG Madagaskar UG Uganda  ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von Att	CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CS Tschechoslowakei LU Laxemburg TG Togo CZ Tschechische Republik LV Lettland TJ Tadschikistan DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Dänemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At F1 Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	CM	Kamenin	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CZ Tschechische Republik LV Letland TJ Tadschikistan  DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago  DK Dänemark MD Republik Moldau UA Ukraine  EE Estland MG Madagaskar UG Uganda  ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von At  F1 Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	CN	China	LK	Litanen	TD	Tschad
DE Deutschland MC Monaco TT Trinidad und Tobago DK Danemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mali US Vereinigte Staaten von Al F1 Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK Danemark MD Republik Moldau UA Ukraine EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mali US Vereinigte Staaten von Al F1 Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	CZ	Tschechische Republik	LV	Lenland	TJ	Tadschikistan
EE Estland MG Madagaskar UG Uganda ES Spanien ML Mali US Vereinigte Staaten von Al F1 Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
ES Spanien ML Mall US Vereinigte Staaten von A F1 Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	DK	Dânemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
FI Finnland MN Mongolei UZ Usbekistan	EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
a to a contract of the contrac	ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FR Frankreich MR Mauretanien VN Vietnam	Fl	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
	FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA Gabon MW Malawi	GA	Gabon	MW	Malewi		

## Polyfunktionell reaktive polymere Stoffe

10

20

Die vorliegende Erfindung betrifft polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die Struktureinheiten des Dihydrodicyclopentadiens und/oder dessen Oligomeren enthalten.

Ungesättigte Polyesterharze mit Struktureinheiten, abgeleitet von Dicyclopentadien (=DCPD) bzw. Dihydrodicyclopentadien (=DHCPD), die in der Regel gelöst in monomeren Reaktivverdünnern wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Allylphthalat, Acrylaten, Vinylaten, Vinylethern o.ä. verwendet werden, sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen

Bekannte monomere Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure-Dihydrodicyclopentadienol-monoester (CAS 56 102-16-0, 27 063-31-6, 28 347-17-3, 25 102-16-0, 27 063-31-6, 28 347-17-3, 29 725-36-8, 53 702-55-9, 56 102-16-0, 74 033-90-2, 100 429-54-7),

Maleinsäure-Dihydrodicyclopentadienol-diester (CAS 116 296-55-0, 151 379-31-6, 114 422-30-9),

Ester des Maleinsäure-Dihydrodicyclopentadienol-monoesters mit

o n-Butanol (CAS 117 205-58-0, 116 057-35-3),

Ethylhexanol (CAS 17 205-57-9, 116 057-34-2),

Isopropylenglykol (Diester) (CAS 78 099-70-4),

Ethylenglykol (Mono- und Diester) (CAS 78 099-70-4, 78 820-56-1),

Trimethylolpropan (Monoester) (CAS 98 312-78-8),

Propylenglykol (Monoester) (CAS 98 520-75-3),

1,3-Butandiol (Monoester) (CAS 98 392-84-8), Diethylenglykol (Mono- und Diester) (CAS 73 794-24-8), Neopentylglykol (Monoester) (CAS 121 830-76-0).

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, neue polyfunktionell reaktive polymere Stoffe zur Verfügung zu stellen, die gegenüber dem bekannten Stand der Technik wesentliche Vorteile hinsichtlich Herstellung, Verarbeitung und Anwendungsspektrum aufweisen.
- Überraschenderweise läßt sich diese Aufgabe durch polyfunktionell reaktive polymere Stoffe lösen, die Dihydrodicyclopentadien bzw. dessen Oligomere über bestimmte Brückenglieder an bestimmte Polymerhauptketten gebunden enthalten.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die mindestens zweimal im Molekül Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)

$$n = 1 \text{ bis } 10$$
(II)

25

30

aufweisen und deren Polymerhauptkettenverknüpfungen C-C-Bindungen, Etherbindungen, Urethanbindungen, Amidbindungen, Ketonbindungen oder Kombinationen dieser Bindungen sind.

Bei diesen erfindungsgemäßen polyfunktionell reaktiven polymeren Stoffen sind die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) vorzugsweise über Brückenglieder -X- entsprechend den Formeln (III) und/oder (IV)

$$(III) \qquad (IV)$$

10

20

5

an die Polymerhauptkette gebunden, wobei -X- für Sauerstoff,

In den erfindungsgemäßen polymeren Stoffen können die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (V) und/oder (VI)

OH OH 
$$n = 1 \text{ bis } 10$$

(V) (VI)

5

10

15

20

30

mit polymeren Stoffen, die gegenüber Hydroxylgruppen reaktive Gruppierungen tragen, in die polymeren Stoffe eingebaut sein, wobei derartige polymere Stoffe beispielsweise als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formel (V) und/oder (VI) mit Polymeren, die Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Epoxydgruppen oder Hydroxylgruppen aufweisen, erhältlich sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen polymeren Stoffe besteht auch darin, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII)

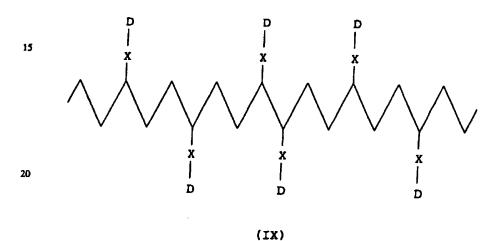
$$O = C = C = C = C = OH$$

mit polymeren Stoffen, die gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen 25 tragen, in die polymeren Stoffe einzubauen, wobei derartige polymere Stoffe beispielsweise erhältlich sind als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII) mit Polymeren, die als gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen Isocyanat-, Epoxid-, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen aufweisen.

30

Die erfindungsgemäßen polyfunktionell reaktiven polymeren Stoffe weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte  $M_n$  zwischen 200 und 1000000, vorzugsweise zwischen 500 und 50000 auf.

Die erfindungsgemäßen polymeren Stoffe tragen Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und (II) abgeleitet von Dihydrodicyclopentadien (DCPD). Sie können sowohl linear als auch einfach oder mehrfach verzweigt sein und haben modellhaft die in den Formeln (IX) und (X) wiedergegebenen Strukturen, die aber auch andere Verzweigungsformen als die im folgenden gezeigten Beispiele aufweisen können, worin -X- steht für eine Brückengruppe, D- für eine Struktur der Formeln (I) und/oder (II).



Gut zugänglich sind Stoffe bei denen -X- für eine Estergruppe steht und die durch Addition von DCPD an polyfunktionelle Polycarbonsäuren erhalten werden. Diese Umsetzung kann vorteilhaft in Gegenwart von Katalysatoren z.B. Bortrifluoritetherat durchgeführt werden.

Sehr leicht zugänglich sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an DCPD der Formeln (VII) und (VIII), mit denen die erfindungsgemäßen Stoffe durch Umsetzung mit carboxylreaktiven Stoffen erhältlich sind. Solche carboxylreaktiven Stoffe sind z.B. mono- und polyfunktionelle polymere Hydroxyverbindungen, Carbonsäureester von mono- und polyfunktionellen, monomeren oder polymeren Hydroxylverbindungen, mono- und polyfunktionelle, monomere oder polymere Epoxyde, hydroxyfunktionelle natürliche Öle und Harze, epoxydierte natürliche Öle und Harze, mono- und polyfunktionelle, monomere oder polymere Isocyanate, sowie mono- und polyfunktionelle, monomere oder polymere Amine.

Weiter ist Dihydrodicyclopentadienol der Formel (V) kommerziell verfügbar und kann zum Aufbau der erfindungsgemäßen Stoffe, durch Umsetzung mit Stoffen, die mit OH-Gruppen reaktiv sind, erhalten werden.

25

30

(V)

Solche hydroxylreaktiven Stoffe sind z.B. polyfunktionelle monomere oder polymere Carboxylverbindungen, polyfunktionelle monomere oder polymere Epoxyde, carboxylfunktionelle natürliche Öle und Harze, epoxydierte natürliche Öle und Harze, polyfunktionelle monomere oder polymere Isocyanate, polyfunktionelle monomere oder polymere Hydroxylverbindungen, polyfunktionelle, monomere oder polymere Carbonsäureester.

Enthalten die erfindungsgemäßen Stoffe ethylenische Doppelbindungen, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Pfropfung mit Cyclopentadien Endomethylentetrahydrophthalsäurestrukturen der folgenden Formel erzeugt.

20

25

30

15

10

Bei allen genannten Wegen zu den erfindungsgemäßen Stoffen handelt es sich um beispielhafte, meist auch vorteilhafte Herstellmethoden. Die Erfindung beansprucht jedoch nicht nur Stoffe, die nach den aufgezeigten Methoden erhalten werden.

Ein wichtige Klasse von beanspruchten Stoffen der vorliegenden Erfindung sind die Ester von Stoffen der Formeln (VII) und (VIII) mit verzweigten Alkan-, Alken- und Alkindiolen, ethoxyliertem oder propoxyliertem Trimethylolpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertem oder propoxyliertem Pentaerythrit,

Glycerin, ethoxyliertem oder propoxyliertem Glycerin, Neopentylglykol, ethoxyliertem oder propoxyliertem Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-Butyl-1,3--Propandiol, ethoxyliertem oder propoxyliertem 2-Ethyl-2-Butyl-1,3-Propandiol, mit Sorbitol, Inositol, Anhydrosorbitol und den Alkoxylierungsprodukten dieser Stoffe, die Ester innerer Ether von Polyolen wie z.B. Di-Trimethylolpropan, Di-Pentaerythrit, die Ester von ethoxylierten oder propoxylierten inneren Ethern von Polyolen wie z.B. Di-Trimethylolpropan oder Di-Pentaerythrit, Dimethylolpropionsäure, Polyethylenglykolmonoalkylethern, Polypropylenglykolmonoalkylethern, Polyethylenglykolmonoalkylestern, Polypropylenglykolmonoalkylestern, Polyester- und Polyetherpolyolen vom Typ Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, Polytetrahydrofuran und Polycaprolacton.

Durch die Art der Alkoxylierungsmittel und den Grad der Alkoxylierung lassen sich auch Eigenschaften der Endprodukte wie z.B. Härte, Hydrophilie und Elastizität steuern. Solche polyfunktionelle Hydroxyverbindungen können auch nur z.T. mit Stoffen der Formeln (VII) und (VIII) verestert sein, wobei die restlichen Hydroxylgruppen entweder frei bleiben oder mit anderen Stoffen verestert oder verethert sein oder mit anderen, reaktiven Stoffen umgesetzt sein können, z.B. mit Isocyanaten oder Epoxyden. Hierfür kommen in Frage Polyole, die nur z.T. mit Stoffen laut Formeln (VII) und (VIII) verestert sind, wobei die anderen Hydroxylgruppen mit Stoffen, die ethylenische Doppelbindungen tragen, umgesetzt sein können. Solche Stoffe tragen dann am gleichen Molekül sowohl die Ester der Stoffe der Formeln (VII) und (VIII), als auch z.B. Allyl- und/oder Vinylether, und/oder (Meth)-Acrylester. Weiter sind als Reaktionskomponenten von Bedeutung hydroxylgruppenhaltige natürliche Harze oder Öle wie z.B. Rizinusöl.

Es ist auch möglich erfindungsgemäße Stoffe herzustellen, die eine erhöhte Lichtempfindlichkeit dadurch aufweisen, daß sie im Molekül H-Akzeptor-Gruppen tragen, die z.B. eingebaut werden können über hydroxyfunktionelle

Phenonverbindungen, wie z.B. Hydroxy- oder Bishydroxy-Benzophenon durch Teilumsetzung mit Polymeren die mit Hydroxyverbindungen reaktiv sind, wie polyfunktionellen Isocyanaten. Bei diesem Beispiel können dann die Gruppen der Formeln (I) und (II) über mit Isocyanat-reaktive Dicyclopentadienverbindungen eingeführt werden.

Eine bevorzugte und einfache Methode zur Herstellung erfindungsgemäßer Stoffe ist auch die Amidierung oder Veresterung von Stoffen laut Formeln (VII) und (VIII) mit polyfunktionellen Aminen oder polyfunktionellen Hydroxylverbindungen (Polyolen) bei höherer Temperatur ggf. in Gegenwart von Katalysatoren, wie tert. Aminen, Zinnverbindungen oder Hypophosphorsäure. Die Einführung von Gruppen der Formel (II) bzw. Formel (VIII) kann dabei auch in der Weise erfolgen, daß zunächst mit der Carbonsäure der Formel(VII) amidiert bzw. verestert wird und dabei oder danach Dicyclopentadien zugegeben wird, wobei dann Strukturen der Formel (II) bzw. Formel (VIII) entstehen. Die Amidierung oder Veresterung kann auch in Gegenwart geeigneter Schlepplösemittel zum Austrag des Wassers erfolgen. Auch weitere bekannte Methoden der präparativen Chemie zur Herstellung von Amiden oder Estern sind im Prinzip geeignet, aus Kostengründen aber meist von geringerem Interesse.

Eine wichtige Stoffklasse sind auch die Umsetzungsprodukte von Stoffen der Formel (VII) bzw. Formel (VIII) mit polyfunktionellen Epoxydverbindungen, wobei in einer ersten Stufe eine Addition an die Epoxydgruppe erfolgt und unter energischeren Bedingungen auch die bei der ersten Stufe gebildeten Hydroxylgruppen verestert werden können, so daß hochreaktive, polyfunktionelle Stoffe gebildet werden.

20

25

Zur Einführung der Strukturen der Formeln (I) bzw. (II) in Stoffe, die mit

Hydroxylgruppen polyfunktionell reagieren können, sind prizipiell die Stoffe

laut Formeln (III) und (IV) geeignet. Dihydrodicyclopentadienol ist kommerziell verfügbar aber relativ teuer. Kostengünstiger zugänglich sind die Halbester von Diolen mit Stoffen der Formel (VII) bzw. Formel (VIII), die dann mit z.B. Polyisocyanaten reagieren können.

5

Die erfindungsgemäßen polymeren Stoffe können sowohl unter energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, als auch radikalisch bei Raumtemperatur mit bekannten Kombinationen von Peroxyden und Co-Initiatoren wie z.B. Schwermetallsalzen, sowie durch Wärme mit thermisch radikalliefernden Startern, wie Peroxyden, Azostartern oder C-C-labilen Verbindungen mit sich selbst reagieren, d.h. oligomerisieren, polymerisieren, weiterpolymerisieren oder vernetzen. Die genannten Methoden zum Reaktionsstart können auch in beliebiger Kombination verwendet werden. Bevorzugt ist die kombinierte Anwendung von thermisch erzeugten Radikalen und durch UV-Licht erzeugten Radikalen. Auch die Reaktion zu einem B-Zustand, d.h. einem teilreagierten Zustand, bei dem die Reaktion unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, ist möglich.

Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung, bzw. Absenkung der Härtungstemperatur ist mit Metallcoinitiatoren wie Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickeloder Bleiverbindungen möglich. Weiter weisen die erfindungsgemäßen Stoffe in Gegenwart von UV-Initiatoren vom Typ der  $\alpha$ -Spalter (Norrish-Typ 1) oder der H-Donor/Akzeptor-Systeme (Norrish-Typ 2) eine hohe UV-Empfindlichkeit auf.

25

Die erfindungsgemäßen Stoffe können Verwendung finden in Kombination mit ungesättigten Polyestern, in diesem Falle können sie die, bei ungesättigten Polyestern üblichen Reaktivverdünner, wie Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylester, Methycrylester, Allylester, Vinylester oder Vinylether u.a. ganz oder zum Teil ersetzen.

5.

10

15

20

Außerdem können die erfindungsgemäßen Stoffe Verwendung finden in ungesättigten Systemen in Kombination mit polymerisierbaren Acrylaten, Methacrylaten, Allylethern, Allylestern, Polyesteracrylaten, Polyetheracrylaten, Urethanacrylaten, Epoxyacrylaten, Vinylestern oder Vinylethern.

Weiter können die erfindungsgemäßen Stoffe bekannten, thermisch härtenden Systemen zugesetzt werden, z.B. Einbrennlacken mit den verschiedensten Vernetzungsprinzipien, z.B. Einbrennlacken auf Basis von Aminoplastharz-kombinationen mit Alkyd-, Polyacrylat-, Polyester-, Epoxyd- oder Polyurethanharzen. In solchen und anderen bekannten, üblicherweise lösemittelhaltigen Lacken können flüssige erfindungsgemäße Stoffe diese Lösemittel ganz oder z.T. ersetzen.

Die neuen reaktiven Stoffe können für sich allein oder in den genannten oder auch in weiteren Kombinationen Verwendung finden als Lackbindemittel, Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder Vergußmassen, Elektroisoliermassen, tageslichthärtbarer Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, als Druckfarbenbindemittel, Klebemittel oder als Bindemittel für geordnete und wirre Faservliese aus organischen oder anorganischen Materialien.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

### 25 Beispiel 1

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler, der auf Destillation umgestellt werden kann, wurden

30 661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol) und

WO 97/25365

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

eingewogen. Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde diese Mischung auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde

95,00 g Wasser

(5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wurde bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete sich eine Monocarbonsäure der Formel (VII). Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden zugegeben

1730,00 g Ethoxylierungsprodukt aus Trimethylolpropan und Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 165 und

4,00 g Dibutylzinndilaurat

15

20

10

5

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es resultierte ein viskoses Harz mit einer Säurezahl von 18 und Viskositäten von 12300 mPas bei 50°C, 9350 mPas bei 75°C und 1470 mPas bei 100°C.

## Beispiel 2

- Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren und eine Monocarbonsäure der Formel (VII) hergestellt. Die Veresterung erfolgte wie bei Beispiel1 aber mit
  - 1300,00 g Polyetherpolyol auf Basis von Propylenoxyd mit einem OH-Äquivalentgewicht von 253

WO 97/25365 PCT/EP96/05863

Es resultierte ein viskoses Harz mit einer Säurezahl von 24 und Viskositäten von 2880 mPas bei 50°C und 570 mPas bei 75°C.

### Beispiel 3

5

10

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren und eine Monocarbonsäure der Formel (VII) hergestellt. Die Veresterung erfolgte wie bei Beispiel1 aber mit

5820,00 g Polyetherpolyol auf Basis von Glycerin, Propylenoxyd und Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 48

Es resultierte eine niedrigviskose Flüssigkeit mit einer Säurezahl von 31 und Viskositäten von 1380 mPas bei 25°C und 249 mPas bei 50°C.

# 15 Beispiel 4

In einem Rührkolben mit Stickstoffspülung wurden

497,2 g der Monocarbonsäure aus den obigen Beispielen (FormelVII)

376,0 g Epoxydharz auf Basis Bisphenol A (kommerzielles Araldit <sup>R</sup> GY 2600, Ciba-Geigy)

0,8 g Triphenylphosphin und

0,8 g Hydrochinon

25

20

bei Raumtemperatur gemischt und dann aufgeheizt. Ab 110°C wurde eine exotherme Reaktion beobachtet, der Temperaturanstieg wurde durch Kühlung auf 144°C begrenzt, und bei 130°C noch 3 Stunden weitergerührt. Die resultierende Harzschmelze wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und

erstarrt nach dem Abkühlen zu einem harten Harz mit einem Erweichungspunkt von 142°C.

Prüfung der gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Produkte auf Härtbarkeit

Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Produkte wurden auf 60°C erwärmt und im Verhältnis 70:30 mit gemäß Beispiel 4 erhaltenem Produkt verrührt. Diese Mischungen sind bei Raumtemperatur gut fließend und haben bei 50°C folgende Viskositäten:

70 Teile

15

30 Teile

Viskosität:

Produkt von Beispiel 1 + Produkt von Beispiel 4 17800 mPas

Produkt von Beispiel 2 + Produkt von Beispiel 4 4200 mPas

Produkt von Beispiel 3 + Produkt von Beispiel 4 2350 mPas

Proben dieser Mischungen wurden mit 4 % t.-Butylperbenzoat und 3% Benzophenon, bezogen auf die Gesamtmenge, katalysiert. Dann wurde jeweils soviel in einen tiefen Blechdeckel gegossen, daß dieser ca. 2 cm hoch gefüllt war. Die Blechdeckel wurden dann auf einer Heizplatte bei 50°C mit einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Energie von 80 mW/cm² für 60 Sekunden bestrahlt. Dabei bildete sich eine leicht klebrige Haut von ca. 0,3 mm Dicke, unter der die Hauptmasse noch flüssig war. Die Blechdeckel wurden dann in einem Ofen bei 140°C 4 Stunden getempert. Nach dem Abkühlen wurden kompakt durchgehärtete Harzblöcke erhalten.

Proben der katalysierten, gebrauchsfertigen Mischungen wurden bei 40°C 48 Stunden gelagert. Danach hat sich weder ihre Viskosität noch ihr Härteverhalten geändert.

- Weitere Proben der Mischungen wurden gemischt mit 4 % Methylisobutylketonperoxid, 2 % Kobaltoctoat (1-%ig in Toluol) und 3 % Benzophenon. Von diesen Mischungen wurden jeweils soviel in einen tiefen Blechdeckel gegossen, daß dieser ca. 2 cm hoch gefüllt war. Die Blechdeckel wurden dann bei Raumtemperatur mit 80 mW/cm² mit einer Quecksilbermitteldrucklampe für 60 Sekunden bestrahlt. Dabei bildete sich eine klebrige Haut von ca. 0,3 mm Dicke, unter der die Hauptmasse noch flüssig war. Die Blechdeckel wurden dann bei Raumtemperatur (ca. 25°C) gelagert. Nach 20 Stunden wurden kompakt durchgehärtete Harzblöcke erhalten. Die Versuche ohne Bestrahlung zeigen die Möglichkeit der Kalthärtung der erfindungsgemäßen Stoffe.
  - Von den unkatalysierten Mischungen wurden mit einer Rakel Filme von ca.  $30 60 \mu m$  auf gereinigte Stahlbleche aufgezogen und im Ofen bei  $160^{\circ}$ C für 30 Minuten eingebrannt. Es resultierten harte, biegeelastische, gut haftende Filme.

20

# Patentansprüche

1. Polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die mindestens zweimal im Molekül Struktureinheiten der allgemeinen Formeln(I) und/oder (II)

10

5

(I) (II) 
$$n = 1 \text{ bis } 10$$

15

20

25

aufweisen und deren Polymerhauptkettenverknüpfungen C-C-Bindungen, Etherbindungen, Urethanbindungen, Amidbindungen, Ketonbindungen oder Kombinationen dieser Bindungen sind.

 Polyfunktionell reaktive polymere Stoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) über Brückenglieder -X- entsprechend den Formeln (III) und/oder (IV)

$$x - \sum_{n = 1 \text{ bis } 10} x - \sum_{n = 1 \text{$$

.5

10

15

20

25

30

an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei -X- für Sauerstoff,

-O-C-, -NH-C- oder -C- steht 0 0 0

3. Polymere Stoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (V) und/oder (VI)

OH OH 
$$n = 1$$
 bis 10 (VI)

mit polymeren Stoffen, die gegenüber Hydroxylgruppen reaktive Gruppierungen tragen, in die polymeren Stoffe eingebaut sind.

- Polymere Stoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (V) und/oder (VI) mit Polymeren, die Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Epoxydgruppen oder Hydroxylgruppen aufweisen.
- Polymere Stoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
  die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als
  Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder
  (VIII)

5

10

20

- mit polymeren Stoffen, die gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen tragen, in die polymeren Stoffe eingebaut sind.
  - 6. Polymere Stoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII) mit Polymeren, die als gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen Isocyanat-, Epoxid-, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen aufweisen.
- 7. Verwendung der polyfunktionell reaktiven polymeren Stoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, für sich allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln als Lackbindemittel, für Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder zelliger, verstärkter oder unverstärkter Formstoffe, Vergußmassen, Elektroisoliermassen, tageslichthärtbarer Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, Druckfarbenbindemittel,

Klebemittel oder als Bindemittel für geordnete und wirre Faservliese aus organischen oder anorganischen Materialien.